

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000992

International filing date: 28 January 2005 (28.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 006 068.1
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

21.03.2005

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 006 068.1
Anmeldetag: 30. Januar 2004
Anmelder/Inhaber: AMI Agrolinz Melamine International GmbH,
Linz/AT
Bezeichnung: Flammfest ausgerüstetes Aminoplastharzsystem
IPC: C 08 L, C 08 K, C 08 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 11. März 2005
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, which appears to read "Wallner".

Wallner

Flammfest ausgerüstetes Aminoplastharzsystem

Die Erfindung betrifft ein flammfest ausgerüstetes Aminoplastharzsystem gemäß Anspruch 1, ein Verfahren zu dessen Herstellung gemäß Anspruch 19 sowie dessen Verwendung gemäß Ansprüche 23 und einen Verbundwerkstoff gemäß Anspruch 27.

Aminoplastharze sind mono- oder niedermolekulare Kondensationsprodukte einer Amino-, Imino- oder Amidgruppen enthaltenden Komponente, eines sogenannten Aminoplastbildners, mit einer Carbonylverbindung.

Unter den Aminoplastharzen haben Melamin-Formaldehyd- und Harnstoff-Formaldehydharze die größte technische Bedeutung.

Nicht- bzw. gering modifizierte Aminoplastharze besitzen den Vorteil, dass sie schwer entflammbar bzw. selbstverlöschend sind. Sie werden deshalb auch in Verbindung mit anderen Substanzen verwendet, um verschiedenste Materialien wie beispielsweise Kunststoffe oder Holz flammfest auszurüsten.

Aminoplastharze, welche beispielsweise mit Alkoholen oder Polyolen modifiziert sind, enthalten Ethergruppen als Struktureinheiten; man bezeichnet sie als modifizierte Aminoplastharze. Sie werden im allgemeinen als Vernetzer in polymeren Beschichtungssystemen, als Bestandteil von Klebstoffen oder auch bei der Herstellung von widerstandsfähigen Oberflächen verwendet. Aus US 4 985 307 sind wässrige Beschichtungssysteme bekannt, die modifizierte Aminoplastharzlösungen in Verbindung mit Phosphorsäurederivaten und verkapselten Flammhemmern enthalten und zur Flammfestmachung von Holz verwendet werden.

Herkömmliche nicht modifizierte oder gering modifizierte Aminoplastharze sind aufgrund ihres kleinen Verarbeitungsfensters und thermisch instabiler Molekülgruppen

nicht für die üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen geeignet.

5 Bekannt sind auch Aminoplastharze, die eine ausreichend hohe Schmelzviskosität besitzen, sodass sie nach thermoplastischen Verfahren verarbeitet werden können. Somit sind diese Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in WO 03/046053 A1 beschrieben sind, für die Herstellung von Formteilen wie
10 Platten, Rohren, Profilen, Fasern und dergleichen prinzipiell geeignet.

Solche Harze werden üblicherweise durch Aufkonzentrierung des bei der Harzsynthese erhaltenen modifizierten Flüssigharzes
15 in eine Harzschmelze und anschließende Kondensation der Schmelze bei erhöhter Temperatur in Knetern, Extrudern oder dergleichen hergestellt.

Diese thermoplastisch verarbeitbaren modifizierten Aminoplastharze weisen mehrere Nachteile auf. Einer der Hauptnachteile ist ihre erhöhte Brennbarkeit im Vergleich zu unmodifizierten Aminoplastharzen. Der Einsatz herkömmlicher Flammhemmersysteme ist sehr problematisch. Da diese Systeme grossteils saure bzw. latent saure Bestandteile enthalten, wird bereits bei deren Zumischung zum Aminoplastharz die Aushärtung des Harzes katalysiert. Des Weiteren besitzen diese Flammhemmersysteme eine geringe Kompatibilität mit dem Harz, was zu einer schlechten Verteilung und dadurch zu mangelhaftem Flammenschutz führt.
20

Ein weiterer Nachteil der bekannten thermoplastisch verarbeitbaren Aminoplastharzsysteme liegt darin, dass nicht vollständig umgesetzte Modifikatoren wie vor allem Alkohole oder Polyole unerwünschte Spaltprodukte freisetzen, welche
35 während oder nach der Aushärtung oder auch beim Lagern des Endproduktes aus dem Harz ausdiffundieren. Neben den gesundheitlichen Bedenken dieser Spaltprodukte verursachen

sie ein Aufschäumen sowie einen großen Schwund beim Verpressen und beeinträchtigen dadurch die Qualität des fertigen Aminoplastharzproduktes, indem vielfach Risse und Unebenheiten auf der Oberfläche auftreten.

5

- Ein weiterer Nachteil betrifft die Aushärtung der thermoplastisch verarbeitbaren Aminoplastharze. Ohne Härtungskatalysator verläuft die Aushärtung sehr langsam und nur bei sehr hohen Temperaturen. Der Nachteil herkömmlicher Härtungskatalysatoren ist, dass bei direkter Zudosierung des Härters zum Harz die katalytische Wirkung schon bei niedriger Temperatur einsetzt, das heißt, die Aushärtung findet vielfach bereits in einem viel zu frühen Verarbeitungsstadium statt. Darüber hinaus haben solche Härter oft eine geringe Kompatibilität mit dem Aminoplastharz, wodurch eine nur schlechte Verteilung im Harz erreicht werden kann.

10

15

Aus den genannten Gründen werden die bislang bekannten modifizierten thermoplastisch verarbeitbaren Aminoplastharzsysteme fast ausschließlich in Lacksystemen eingesetzt, wo sie als Vernetzer dienen. Aufgrund der ausgezeichneten Werkstoff- und Verarbeitungseigenschaften dieser modifizierten Aminoplastharze wäre deren Einsatz als Werkstoff, beispielsweise als Matrixharz in Verbundwerkstoffen, jedoch wünschenswert.

20

25

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach, ein Aminoplastharzsystem zu entwickeln, das flammfeste Eigenschaften besitzt und die genannten Nachteile nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird durch ein Aminoplastharzsystem gemäß Anspruch 1 gelöst:

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein flammfest ausgerüstetes Aminoplastharzsystem, insbesondere
5 Melamin-Formaldehydharz-, Melamin-/Harnstoff-Formaldehydharz- oder Harnstoff-Formaldehydharzsystem, mit

- a) einer modifizierten Aminoplastharzmatrix, wobei im modifizierten Aminoplastharz die primären Aminoplastkondensationsprodukte mindestens teilweise in veretherter Form vorliegen und das modifizierte Aminoplastharz aus einer im wesentlichen lösungsmittelfreien Aminoplastharzsenschmelze erhalten wurde und
- 10 b) mindestens einer Phosphor und/oder Stickstoff und/oder Bor in chemisch gebundener Form enthaltenden und in verkapselter Form, insbesondere von einem Kapselwandmaterial umgeschlossenen Form, in der Aminoplastharzmatrix vorliegenden Verbindung als flammhemmender Komponente.
- 15

20 Ein Vorteil des erfindungsgemäßen flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystems liegt darin, dass es im Vergleich zu den bekannten thermoplastisch verarbeitbaren Aminoplastharzen eine stark erhöhte Flammfestigkeit aufweist.

25 Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass die von nicht vollständig umgesetzten Harzmodifikatoren wie Alkoholen oder Polyolen bei der Aushärtung freigesetzten unerwünschten Spaltprodukte des erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystems von 30 den Kapseln und/oder von den verkapselten Verbindungen sowohl absorbiert als auch reaktiv gebunden werden können. Dies bewirkt, dass der Schwund beim Verpressen minimiert und eine nahezu rissfreie, glatte Aminoplastharzoberfläche erhalten wird.

Die modifizierte Aminoplastharzmatrix des erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystems enthält mindestens ein modifiziertes Aminoplastharz.

5 Geeignete Aminoplastbildner für das modifizierte Aminoplastharz sind beispielsweise Melamin, Aminotriazine, Harnstoff, Dicyandiamid, Guanamine oder auch substituierte Melamine und Harnstoffe.

10 Bevorzugt werden Melamin oder Harnstoff oder Mischungen aus Melamin und Harnstoff verwendet. Insbesondere bevorzugt wird als Aminoplastbildner Melamin verwendet.

15 Geeignete Carbonylverbindungen für das in der Matrix enthaltene Aminoplastharz sind beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Isobutyraldehyd, Aceton, Methylethylketon, Glyoxylsäure, Glyoxylsäuremethylesterhalbacetal oder Diethylketon.

20 Bevorzugt wird als Carbonylverbindung Formaldehyd verwendet.

Besonders bevorzugt ist ein Aminoplastharz, das gebildet wird durch Kondensation der Komponenten Formaldehyd, Melamin und / oder Harnstoff.

Die Aminoplastharze weisen ein molares Verhältnis von Aminoplastbildner zu Carbonylverbindung von 1 : 1,4 bis 1 : 6, bevorzugt von 1 : 1,5 bis 1 : 4, besonders bevorzugt von 1 : 1,5 bis 1 : 3 auf.

30 In den modifizierten Aminoplastharzen sind die primären Kondensationsprodukte teilweise oder vollständig bevorzugt mit C₁-C₄-Alkoholen verethert.

35 Das Molverhältnis Carbonylverbindung zu C₁-C₄-Alkohol bei der Herstellung der veretherten modifizierten Aminoplastharze

liegt im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 10, bevorzugt von 1 : 3 bis 1 : 7, besonders bevorzugt von 1 : 3 bis 1 : 5.

Die Veretherung des in der Aminoplastharzmatrix enthaltenen 5 Aminoplastharzes kann nach der primären Kondensation des Aminoplastbildners mit der Carbonylverbindung in einem separaten zweiten Reaktionsschritt erfolgen.

Vorteilhafterweise erfolgt die Veretherung im selben 10 Reaktionsschritt wie die primäre Aminoplastkondensation.

Das teilweise oder vollständig veretherte Aminoplastharz kann in einem weiteren Reaktionsschritt teilweise oder vollständig umgeethert werden, wobei die Umetherung bevorzugt mit aliphatischen C₄-C₁₈-Alkoholen oder aromatischen Alkoholen, 15 Diolen oder Polyolen erfolgt. Es können auch Mischungen eingesetzt werden.

Beispiele für Polyole sind Poly-, Oligo-Ethylenglycol- 20 Derivate, beispielsweise Simulsole; Oligo-Hydroxycarbonsäurederivate, beispielsweise Caprolacton- derivate; Poly-, Oligo-Esterpolyole; Poly-, Oligo-Lactide; Zucker, Zuckerderivate; Stärke, Stärkederivate oder Cellulosederivate.

Das Molverhältnis Carbonylverbindung zu Umetherungsmittel bei 25 der Herstellung der umgeetherten modifizierten Aminoplastharze liegt im Bereich von 2 : 1 bis 100 : 1, bevorzugt von 10 : 1 bis 70 : 1, besonders bevorzugt von 20 : 1 bis 60 : 1.

Ein modifiziertes Aminoplastharz im Sinne der vorliegenden 30 Erfahrung ist auch eines, das zusätzlich zu oder anstatt der Umetherung mit Alkoholen, Diolen und Polyolen beispielsweise durch Einkondensieren oder nachträglichen Zusatz von anderen 35 gängigen Modifizierungsmitteln wie etwa Caprolactam, Sulfiten, Sulfonsäureamiden, Carbamaten, Salzen der Maleinsäuremonoamide, Epoxiden, Bisepoxiden oder Fumarsäuremonoamide,

Isocyanaten erhalten wird. Weiters können im modifizierten Aminoplastharz auch Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, weitere Polymere sowie Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe enthalten sein.

5

Solche möglichen Zusatzstoffe sind beispielsweise in WO 03/046053 A1 beschrieben.

10

Das die erfindungsgemäße Aminoplastharzmatrix kennzeichnende modifizierte Aminoplastharz wird aus der korrespondierenden, im wesentlichen lösungsmittelfreien Aminoplastharzsenschmelze erhalten.

15

Für die Aminoplastharzmatrix des erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystems werden beispielsweise die in WO 03/046053 A1 beschriebenen Aminoplastharze verwendet.

20

Das erfindungsgemäße Aminoplastharzsystem enthält mindestens eine in verkapselter Form vorliegende Verbindung. Die in verkapselter Form vorliegende Verbindung enthält Phosphor und/oder Stickstoff und/oder Bor in chemisch gebundener Form. Die Verbindung ist beispielsweise eine anorganische oder organische Phosphor-, Stickstoff- und/oder Borverbindung.

25

Beispiele für solche Phosphor-, Stickstoff- und Bor-Verbindungen sind Ammonium-, Amin-, Melamin-, Aminotriazin-Salze der Phosphorsäure, Diphosphorsäure, Oligophosphorsäuren, Metaphosphorsäuren, Polyphosphorsäuren, Phosphinsäure, Phosphonsäure, und Diphosphonsäure; nichtionische Reaktionsprodukte von Aminotriazinen beispielsweise Melamin mit Phosphorpentoxid und Phosphortrioxid; Phosphazene; Phosphornitride P_xN_y ; Phosphoxynitride PO_xN_y ; Borphosphat BPO_4 ; Bornitrid BN; Bortrioxid B_2O_3 ; Natriumtetraborat $Na_2B_4O_7$; Borsäure $B(OH)_3$; Di-, Oligo-, Poly-, Phosphorsäureester, sowie deren Ammonium-

, Amin-, Melamin-, Aminotriazin-Salze, auf Basis der Umsetzung von Phosphorpentoxid mit Diolen oder Polyolen, beispielsweise Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Di-, Oligo-, Poly-, Phosphonsäureester, sowie deren Ammonium-, 5 Amin-, Melamin-, Aminotriazin-Salze, auf Basis der Umsetzung von Phosphortrioxid mit Diolen oder Polyolen, beispielsweise Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; verkapselte Aminotriazine, beispielsweise Melamin sowie Mischungen, Reaktionsprodukte, Addukte und Derivate der genannten 10 Verbindungen.

Besonders bevorzugte verkapselte Verbindungen sind Ammoniumpolyphosphat, Melaminpolyphosphat, Phosphorsäureester und Phosphonsäureester auf Basis der Umsetzung von Phosphorpentoxid bzw. Phosphortrioxid mit Pentaerythrit bzw. 15 Dipentaerythrit, sowie deren Ammonium- und Melaminsalze.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als in verkapselter Form vorliegende Verbindung eine Verbindung verwendet, die neben der flammhemmenden auch eine protonenfreisetzende, also 20 saure Wirkung hat.

Dies hat den Vorteil, dass solche Verbindungen im erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystem neben ihrer Wirkung als Flammhemmer auch als Härtungskatalysator dienen. Die saure Wirkung ist jedoch durch die Verkapselung soweit abgeschirmt, dass im Gegensatz zu nicht verkapselten protonenfreisetzenden Verbindungen in der Aminoplastharzmatrix keine verfrühte, unerwünschte Aushärtung stattfindet. 25 Zum gewünschten Aushärtungszeitpunkt wird durch moderate pH-Wert-Senkung eine Härtungskatalyse insofern erreicht, als die Aushärtungstemperaturen der erfindungsgemäßen Aminoplastharzsysteme niedriger als bei Systemen ohne jegliche Härtungskatalysatoren sind. Darüber hinaus wird durch die 30 katalytische Wirkung von verkapselten, protonenfreisetzenden Verbindungen ein vollständigerer Umsatz der Harzmodifikatoren 35

mit dem Aminoplastharz, das heißt im allgemeinen eine vollständigere Veretherung, erreicht.

Es ist möglich, im erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystem
5 eine oder mehrere verschiedene in verkapselter Form vorliegende Verbindungen einzusetzen. Beispielsweise können Mischungen einer rein flammhemmenden Komponente wie etwa verkapseltes Bortrioxid mit einer sowohl sauer als auch flammhemmend wirkenden Komponente wie etwa verkapseltes
10 Ammoniumpolyphosphat verwendet werden.

Durch verschiedene Kombinationen können Synergismen ausgenutzt werden, das heißt, die Komponenten werden durch deren kombinierten Einsatz in ihrer Wirkung verstärkt.

15 Das Kapselwandmaterial, welches die Verbindung umgibt, kann beispielsweise folgende Materialien erhalten: Alginate, Gelatine, Agar-Agar, Gummi Arabicum, Latex, Chitosan, Aminoplastharze, Phenolharze, Epoxidharze, ungesättigte Polyesterharze, Polyvinylalkohole, Polyacrylate,
20 Polymethacrylate, Polyacroleine, Polyamide, Polyethylenglykole, Polyethersulfone, Wachse, Paraffine, Cellulosederivate, Glycerinmonostearate, Ethyl- und Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere sowie verschiedene andere synthetische Polymere.

Vorteilhaft ist es, wenn das Kapselwandmaterial ein Duroplastharz, insbesondere ein Aminoplastharz, ein Epoxidharz, ein ungesättigtes Polyesterharz oder ein Phenolharz enthält.

30 Die Herstellung von Duroplastharz-verkapseltem Ammoniumpolyphosphat ist beispielsweise in DE 2949537 oder in DE 3316880 beschrieben.

35 Besonders bevorzugt enthält das Kapselwandmaterial ein modifiziertes Aminoplastharz. Insbesondere bevorzugt sind solche modifizierten Aminoplastharze, die vergleichbare

Oberflächeneigenschaften, wie beispielsweise Hydrophilie, Hydrophobie, wie das die Aminoplastharzmatrix bildende modifizierte Aminoplastharz haben.

5 In diesem Fall wird durch die sehr gute Kompatibilität des Kapselwandmaterials mit dem Matrix-Aminoplastharz eine besonders vorteilhafte homogene Verteilung der Kapseln in der Aminoplastharzmatrix erreicht. Daraus resultiert unter anderem eine ausgezeichnete Flammfestigkeit des erhaltenen 10 erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystems.

Da die in verkapselter Form vorliegende Verbindung möglichst homogen in der Aminoplastharzmatrix verteilt sein soll, ist es von Vorteil, wenn bei der Zugabe der Kapseln zum 15 modifizierten Aminoplastharz eine gute Durchmischung erfolgt.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn das Verhältnis des durchschnittlichen Durchmessers D zur durchschnittlichen Kapselwanddicke d der im erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystem vorliegenden Kapseln zwischen 5 und 1000 liegt. Durch 20 das Verhältnis D/d ist die Zeit bis zur Freisetzung der verkapselten Verbindung definiert. Für $D/d \gg D$ ergibt sich eine Kapsel mit sehr geringer Kapselwanddicke, wo der Wirkstoff nach kurzer thermischer Belastung freigesetzt wird. Für $D/d < D$ ergibt sich eine Kapsel mit dicker Kapselwanddicke, wo der Wirkstoff erst nach längerer 25 thermischer Belastung freigesetzt wird.

Der durchschnittliche Durchmesser D der Kapseln liegt 30 vorteilhafterweise im Bereich von 1-100 μm , bevorzugt im Bereich von 10-60 μm , besonders bevorzugt im Bereich von 20-50 μm .

Die geometrische Form der Kapseln kann beispielsweise 35 kugelförmig, oval oder stäbchenförmig sein, bevorzugt werden sphärische Kapseln eingesetzt.

Mit sphärischen Kapseln lässt sich eine besonders homogene Verteilung im Aminoplastharz erzielen.

- Besonders vorteilhaft ist ein Aminoplastharzsyste, welches
- 5 0,5 bis 50 Gew.%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.% an in verkapselter Form vorliegenden Verbindungen bezogen auf das Gesamtgewicht des ausgehärteten Aminoplastharzsyste, enthält.
- 10 Die Menge der in den Kapseln enthaltenen Verbindung beträgt etwa 50 bis 98 Gew.%, bevorzugt 70 bis 90 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht einer in verkapselter Form vorliegenden Verbindung.
- 15 Die in verkapselter Form vorliegenden Verbindungen liegen üblicherweise in Pulverform vor. Sie haben ein Schüttgewicht von 200 bis 1600 g/Liter, bevorzugt von 500 bis 1100 g/Liter. Sie können dem modifizierten Aminoplastharz als Pulver und/oder als Suspension zugegeben werden.
- 20 Als Suspensionsmittel können beispielsweise Wasser, Alkohole wie etwa Butanol oder Methanol, Diole oder Polyole wie beispielsweise Simulsole, Caprolacton-Derivate, Poly-, Oligo-Esterpolyole oder Trimethylolpropan verwendet werden. Als weitere Suspensionsmittel sind höherviskose, aufkonzentrierte Harzlösungen möglich.
- Besonders bevorzugt ist es, die in verkapselter Form vorliegende Verbindung in suspendierter Form zuzugeben. Dabei
- 30 ist es besonders vorteilhaft, als Suspensionsmittel die im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzsenschmelze und/oder zumindest einen Teil der für die Modifizierung des Aminoplastharzes verwendeten Umetherungs- und/oder Modifizierungsmittel zu verwenden.
- 35 Der Feststoffgehalt der Suspension beträgt etwa 30 bis 90 Gew.%, bevorzugt etwa 40 bis 80 Gew.%.

Die Viskosität der Suspensionen liegt im Bereich von etwa 10 bis 5000 mPa*s, bevorzugt von etwa 250 bis 1000 mPa*s.

Um eine pump- und dosierfähige Suspension zu erhalten, kann
5 die Suspension gerührt und erwärmt werden.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystems erfolgt in den Verfahrensstufen

- a) Herstellung einer modifizierten Aminoplastharzlösung bzw. -suspension in einem Lösungsmittel,
- 10 b) Aufkonzentrierung der modifizierten Aminoplastharzlösung bzw. -suspension zur modifizierten, im wesentlichen lösungsmittelfreien Aminoplastharzsenschmelze,
- c) reaktive Umsetzung der modifizierten, im wesentlichen lösungsmittelfreien Aminoplastharzsenschmelze bei erhöhter Temperatur beispielsweise in einem Extruder oder Kneter zur Vorkondensation und Konditionierung und
- 15 d) Konfektionierung und Austragung des flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystems.

20 Die in verkapselter Form vorliegende Verbindung kann während oder nach jeder der Verfahrensstufen dem modifizierten Aminoplastharz zugegeben werden.

Beispielsweise wird die in verkapselter Form vorliegende Verbindung in Pulverform bei oder nach der Synthese des flüssigen modifizierten Aminoplastharzes zugegeben, sodass eine modifizierte Aminoplastharzsuspension erhalten wird.

30 Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Verbindung bei jenem Verfahrensschritt zuzugeben, wo das modifizierte Aminoplastharz bereits als modifizierte, im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzsenschmelze vorliegt, das heisst vor oder während der reaktiven Umsetzung.

35 Wird die Verbindung in Form einer Suspension zugegeben, erfolgt die Zugabe vor oder während der reaktiven Umsetzung.

Bevorzugt erfolgt die Zugabe während der reaktiven Umsetzung in einem Extruder, wobei die Kapseln vorteilhafte Weise nach der Hochtemperatur-Vorkondensation, -Konditionierung und reaktiven Umsetzung mit Umetherungsmitteln/Modifikatoren des modifizierten Aminoplastharzes zugegeben werden.

Beispielsweise kann beim Betrieb mit zwei Extrudern in Serie im ersten Extruder die Hochtemperatur-Vorkondensation und -Konditionierung und reaktive Umsetzung mit Umetherungs- und/oder Modifizierungsmitteln erfolgen.

Im zweiten Extruder wird dann bei gemäßigten Bedingungen die in verkapselter Form vorliegende Verbindung mit der modifizierten, im wesentlichen lösungsmittelfreien Aminoplastharzs schmelze compoundiert, wobei anschließend eine weitere Vorkondensation und Konditionierung sowie reaktive Umsetzung mit Umetherungsmitteln und/oder Modifizierungsmitteln unter leicht sauren, katalytischen Bedingungen stattfindet.

Es ist auch möglich, die Zugabe der in verkapselter Form vorliegenden Verbindung auf mehr als eine Verfahrensstufe aufzuteilen.

Auch die Umetherungs- und/oder Modifizierungsmittel können in verschiedenen Verfahrensschritten, beispielsweise während und/oder nach der Synthese des modifizierten Aminoplastharzes und/oder während dem Aufkonzentrieren und/oder der reaktiven Umsetzung zugegeben werden.

Die Modifizierungsmittel werden im allgemeinen in einer Menge von 0,5 - 20 Gew.% zugesetzt.

Die Herstellung der modifizierten Aminoplastharzlösung bzw. -suspension erfolgt in einem pH-Bereich von pH = 2 bis pH = 7, bevorzugt von etwa pH = 3 bis pH = 6,9. Dabei ist der Temperaturbereich etwa 40 bis 160 °C, bevorzugt etwa 70 bis 120 °C und der Druckbereich etwa 0 bis

15 bar, bevorzugt etwa 0 bis 5 bar Überdruck. Die Reaktionszeit beträgt zwischen etwa 5 und 300 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 15 und 120 Minuten. Der Feststoffgehalt der modifizierten Aminoplastharzlösung- und 5 oder -suspension liegt im Bereich von etwa 15 bis 60 Gew.%, bevorzugt im Bereich von etwa 25 bis 40 Gew.%.

Anschließend wird der pH-Wert der modifizierten 10 Aminoplastharzlösung bzw. -suspension alkalisch gestellt, wobei ein pH-Wert im Bereich von etwa pH = 7 bis 12, bevorzugt im pH-Bereich von etwa 8 - 9,5 vorteilhaft ist.

Durch Abdestillation der Lösungsmittel wird die modifizierte 15 Aminoplastharzlösung bzw. -suspension aufkonzentriert. Dies erfolgt beispielsweise in Rührreaktoren mit Destillationsaufsatz, in Dünnschichtverdampfern oder in Filmtrudern, bevorzugt in Dünnschichtverdampfern. Die Aufkonzentrierung erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 50 bis 180 °C, bevorzugt von etwa 70 bis 140 °C und in 20 einem Druckbereich von etwa -1 bis 0 bar, bevorzugt von etwa -0,95 bis -0,5 bar Überdruck. Die Verweilzeit beträgt zwischen etwa 1 und 120 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 3 und 60 Minuten.

5 Dabei wird eine modifizierte, im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzsenschmelze mit einem Feststoffgehalt von etwa 95 bis 100 Gew.% und einer Glastemperatur von etwa 30-130°C, bevorzugt etwa 60-100°C, erhalten.

Die Viskosität der Schmelze liegt im Bereich von etwa 30 150 mPa.s bis 100 Pa.s, bevorzugt bei etwa 300 mPa.s bis 30 Pa.s, gemessen bei 130 °C.

Anschließend wird die modifizierte, im wesentlichen 35 lösungsmittelfreie Aminoplastharzsenschmelze durch reaktive Umsetzung bei erhöhter Temperatur beispielsweise in einem Extruder oder Kneter zur Vorkondensation und Konditionierung weiterverarbeitet.

Falls Umetherungsmittel und/oder Modifikatoren zugesetzt wurden, dienen diese Apparate ebenfalls zur Compoundierung und Herstellung einer gleichmässigen Verteilung dieser Stoffe im Aminoplastharz, und es erfolgt dort deren reaktive
5 Umsetzung mit der Aminoplastharzschnmelze.

Bei der Vorkondensation erfolgt ein Molmassenaufbau der monomeren zu oligomeren beziehungsweise polymeren Strukturen. Bei der Konditionierung erfolgt eine Abspaltung von thermisch instabilen, leicht flüchtigen, gasförmigen Verbindungen und Molekülgruppen aus der modifizierten Aminoplastharzschnmelze, welche dadurch an Lagerstabilität gewinnt.
10

Die reaktive Umsetzung wird bevorzugt in einem Doppelschneckenextruder durchgeführt. Zur Verweilzeit-
15 erhöhung kann ein Verweilzeitapparat vorgeschalten werden.

Eine vorteilhafte apparative Variante besteht darin, zwei Extruder in Serie zu betreiben.
20 Dadurch wird hohe Flexibilität betreffend des Ortes der Zudosierung von Komponenten, der reaktiven Umsetzung, der Vorkondensation und der Konditionierung erreicht.

Die reaktive Umsetzung erfolgt in einem Bereich der Massetemperatur von etwa 130 bis 250 °C, bevorzugt von etwa 140 bis 220 °C und in einem Druckbereich von etwa -1 bis 0 bar, bevorzugt von etwa -0,95 bis -0,1 bar Überdruck. Die Verweilzeit beträgt zwischen etwa 0,5 und 10 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 1 und 5 Minuten.
25

Nach der reaktiven Umsetzung des die verkapselte Verbindung enthaltenden Aminoplastharzes wird dieses konfektioniert, beispielsweise granuliert und das erfindungsgemäße flammfest ausgerüstete Aminoplastharzsystem ausgetragen.
30

Dabei erfolgt nach dem Austritt aus dem Extruder ein Abkühlen und Konfektionieren der Aminoplastharzschnmelze.
35

Hierzu können Apparate wie Stranggranulatoren, Walzengranulatoren, Heissabschlaggranulatoren oder Pastilliervorrichtungen verwendet werden.

- 5 Das erfindungsgemäße flammfest ausgerüstete Aminoplastharzsystem liegt als Feststoffgranulat vor mit einer Körnung von etwa 0,2-10 mm, bevorzugt 1-3 mm. Das Aussehen richtet sich nach der Farbe der verkapselten Verbindung bzw. der Additive und ist üblicherweise weiß-opak.
- 10 Der Glaspunkt des flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystems liegt bei etwa 40 bis 140°C, der Schmelzpunkt bei etwa 70°C bis 160°C. Die Viskosität des erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystems liegt im Bereich von etwa 5 bis 100.000 Pa*s, bevorzugt im Bereich von etwa 50 bis
- 15 50000 Pa*s, gemessen bei 130 °C.

Das erfindungsgemäße Aminoplastharzsystem kann beispielsweise für die Herstellung von Hybridharzsystemen verwendet werden.

- 20 Diese können beispielsweise durch Mischung und/oder chemische Umsetzung der erfindungsgemäßen Aminoplastharzsysteme mit modifizierten und/oder unmodifizierten Melamin-Formaldehydharzen, Epoxidharzen, Polyurethanharzen, ungesättigten Polyesterharzen und/oder Alkydharzen als Schmelzen in einem Kneter, Mischer oder Extruder hergestellt werden.
- Der Vorteil solcher Systeme ist, dass durch die Compoundierung der genannten Harzsysteme mit den erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystemen eine Flammfestausstattung dieser Harzsysteme erreicht wird.
- 30

Es ist auch möglich, das erfindungsgemäße flammfest ausgerüstete Aminoplastharzsystem als Pressmassenharz oder Spritzgussharz weiter zu verarbeiten.

- 35 Für Pressmassen wird üblicherweise das erfindungsgemäße Aminoplastharzsystem als Granulat bzw. Pulver verwendet.

Die Viskosität des dafür geeigneten Aminoplastharzes liegt üblicherweise im Bereich von etwa 100 bis 100.000 Pa*s, bevorzugt im Bereich von etwa 1000 bis 50000 Pa*s, gemessen bei 130 °C.

5

Als Presswerkzeuge werden beispielsweise Oberkolben- und/oder Unterkolbenpressen eingesetzt.

10

Die Presstemperatur liegt üblicherweise im Bereich von etwa 130° bis 220°C, bevorzugt von etwa 150°C bis 190°C. Der Pressdruck kann im Bereich von etwa 5 bar bis 250 bar gewählt werden, bevorzugt liegt er zwischen etwa 50 bis 200 bar. Dabei liegt die Pressdauer für einen Aushärtungsgrad von 90-95% zwischen etwa 120 sec und 600 sec, bevorzugt zwischen etwa 180 sec und 360 sec.

15

Für den Spritzguss wird das erfundungsgemäße flammfest ausgerüstete Aminoplastharzsystem beispielsweise in einem Schneckenförderer, bevorzugt in einem Extruder als Granulat und/oder als Pulver aufgegeben, darin aufgeschmolzen und in die Spritzgußform injiziert.

20

Die Viskosität des dafür geeigneten Aminoplastharzes liegt üblicherweise im Bereich von etwa 5.000 bis 100.000 Pa*s, bevorzugt im Bereich von etwa 10.000 bis 50000 Pa*s, gemessen bei 130 °C.

25

Herkömmliche Spritzgießanlagen können hierfür eingesetzt werden. Solche Systeme arbeiten beispielsweise in einem Bereich von etwa 130° bis 220°C, bevorzugt von etwa 150°C bis 190°C. Der Einspritzdruck an der Düse liegt im Bereich von etwa 500 bar bis 2500 bar, bevorzugt zwischen etwa 1000 bis 2000 bar. Dabei beträgt die Zykluszeit des Spritzgusses für einen Aushärtungsgrad von 90-95% liegt zwischen etwa 60 sec und 600 sec, bevorzugt zwischen etwa 120 sec und 300 sec.

30

35

Weiterhin ist es möglich, das erfindungsgemäße Aminoplastharzsystem mit einem Trägermaterial zu einem Verbundwerkstoff zu verarbeiten.

5 Dabei können als Trägermaterialien beispielsweise Fasern, Fliese, Gewebe, Holz und/oder auch Polymere verwendet werden. Als Fasern werden bevorzugt Cellulose-, Glas-, Flachs- und/oder Kohlenstofffasern eingesetzt.

10 Für die Herstellung der Verbundwerkstoffe ist es beispielweise möglich, das Trägermaterial mit dem erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystem zu bepulvern. Um eine möglichst gute Verteilung des Harzsystems zu gewährleisten, kann es notwendig sein, das Harzgranulat vorher zu mahlen.
15 Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass das Harz aufgeschmolzen wird und das Trägermaterial durch die Harzschmelze gezogen wird, wodurch der Harzauftrag erfolgt.

Nachdem das Harz auf das Trägermaterial aufgebracht ist,
20 erfolgt ein Vorkondensationsschritt im Bereich von etwa 110-250 °C, bevorzugt im Bereich von etwa 150-220°C für eine Dauer von etwa 1-10 Minuten, wobei das Harzsystem in geschmolzenem Zustand weiterkondensiert und so auf dem Trägermaterial fixiert wird. Dabei werden lagerfähige Prepregs erhalten.

Der Gehalt an erfindungsgemäßem flammfest ausgerüstetem Aminoplastharzsystem im Verbundwerkstoff liegt im Bereich von etwa 20 bis 80 Gew.%, wobei der tatsächliche Gehalt abhängig
30 vom gewünschten Verarbeitungsverfahren und den erforderlichen Eigenschaften ist.

Die erhaltenen Prepregs können dann anschließend unter Temperaturerhöhung jeder gewünschten Formgebung unterzogen
35 werden.

Die Formgebung erfolgt beispielsweise durch einen Pressvorgang wie Formpressen, Doppelbandpressen, 3D-Pressen und/oder Tiefziehen.

- 5 Beim Pressvorgang erfolgt die Aushärtung des Harzsystems. Der Aushärtungsgrad kann mittels Ultraschall verfolgt und auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Falls eine latent saure Verbindung verkapselt ist, wird 10 während des Verpressens dosiert Säure freigesetzt und die Aushärtung erfolgt im sauren pH-Bereich. Besitzt die verkapselte Verbindung keine latent sauren Eigenschaften, erfolgt die Aushärtung alkalisch. Die Aushärtung kann grundsätzlich in allen pH-Bereichen erfolgen, wobei im 15 alkalischen pH-Bereich die Aushärtungszeit wesentlich höher als im sauren pH-Bereich liegt. So liegen im alkalischen pH-Bereich die Aushärtungszeiten zwischen etwa 120 und 600 sec, im sauren pH-Bereich liegen die Aushärtungszeiten zwischen etwa 60 und 360 sec.

- 20 Bevorzugt werden die Verbundwerkstoffe in einem sauren pH-Bereich von etwa pH 3 - 6,5 ausgehärtet. Dabei betragen die Temperaturen bei der Aushärtung etwa 90 bis 250 °C, bevorzugt etwa 120 bis 190 °C. Die Dauer des Aushärtungsvorganges beträgt etwa 0,5 bis 30 Minuten, bevorzugt etwa 3 bis 10 Minuten. Der Pressdruck liegt im Bereich von 10 bis 250 bar, bevorzugt von etwa 50 bis 200 bar.

- 30 Falls durch das Verpressen und Aushärten Spannungen im Material entstehen, können diese durch Temperiern abgebaut werden. Hierfür werden die Proben bis zu etwa 240 Stunden bei bis zu etwa 110 °C bis zur Gewichtskonstanz gelagert.

- 35 Das erfindungsgemäße Aminoplastharzsystem kann als flammfester Aminoplastharzwerkstoff beispielsweise für die Herstellung von Rohren, Platten, Profilen, Spritzgussteilen oder Fasern eingesetzt werden.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist beispielsweise als Härter bzw. Vernetzer in Pulverlacksystemen.

- 5 Verbundwerkstoffe, die mit dem erfindungsgemäßen Harzsystem hergestellt werden, können beispielsweise für die Herstellung von flammfesten Produkten wie Formteile für die Automobilindustrie, Verkleidungen für Gebäude und Maschinen, Kabelisolierungen oder Dämmstoffen eingesetzt werden.

10

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert:

1 Allgemeines Herstellungsbeispiel für das modifizierte
15 Aminoplastharzsystem

1.1 Herstellung der modifizierten Aminoplastharzlösung bzw.
-suspension

- 20 Die Versuchsbeispiele für die Herstellung der modifizierten Aminoplastharzlösung bzw. -suspension sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Bei den Versuchen 1 bis 10 wurde kein Umetherungsmittel zum vererhterten Melaminharz zugegeben:

Bei den Beispielen 5, 10, 11 und 15 wurde keine verkapselte Verbindung zugegeben, sie dienen als Vergleichsbeispiele.

- 30 Die in der Tabelle angeführten Mengen an Melamin, Methanol und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator wurden in einem Rührreaktor unter Rühren vermischt.

- 35 Danach wurde bei den Versuchen 11, 12, 15 und 16 das Umetherungsmittel Simulsol BPPE zur Reaktionsmischung zugegeben - diese Variante ist in Tabelle 1 aus der Spalte a1 ersichtlich.

Bei den Versuchen 1 und 6 wurde nach dem Vermischen von Melamin, Methanol und p-Toluolsulfonsäure die verkapselte Verbindung in Form von Exolit 422 zugegeben. Diese Variante 5 ist in Tabelle 1 aus der Spalte b1 ersichtlich.

Die Mischung wurde dann auf die Reaktionstemperatur T_{Reakt} erhitzt. Anschließend wurde auf ca. 60 °C vorerwärmtes Formalin schnell zugemischt und somit die Reaktion gestartet. 10 Nach Erreichen des Klarpunktes (t_{Klar}) wurde noch solange wie gewünscht bei der Reaktionstemperatur weitergerührt (Reaktionszeit t_{Reakt}). Danach wurde die Reaktion durch Abkühlen der Reaktionsmischung auf ca. 30 °C abgebrochen. Bei den Versuchen 1 und 6 ist kein Klarpunkt ersichtlich, da 15 die Kapseln in der Reaktionsmischung suspendiert sind. Es wird daher in der Spalte t_{Reakt} die Gesamtreaktionszeit angegeben.

Nach dem Abkühlen wurde mit KOH-Lösung der pH-Wert auf ca. 20 9.5 gestellt.

Ergebnis der Synthese war eine modifizierte Aminoplastharzlösung bzw. -suspension in Methanol/Wasser.

Bei den Versuchen 2, 7, 12, und 16 wurde die verkapselte Verbindung in Form von Exolit 422 an dieser Stelle der fertigen Aminoplastharzlösung zugegeben. Diese Variante ist 5 in Tabelle 1 aus der Spalte b2 ersichtlich.

30 1.2. Aufkonzentrierung der modifizierten Aminoplastharzlösung bzw. -suspension aus 1.1

Die Versuchspараметры der Beispiele 1 bis 18 für das Aufkonzentrieren des Aminoplastharzes sind in Tabelle 2 35 dargestellt.

Nach der Aminoplastharzsynthese wurde mit zwei in Serie geschaltenen Dünnschichtverdampfern DSV1 und DSV2 unter Vakuum (P_{DSV1} , P_{DSV2}) und Erhitzen (T_{DSV1} , T_{DSV2}) das Methanol/Wasser-Lösungsmittelgemisch vom Aminoplastharz abgetrennt und eine Aminoplastharzsenschmelze erhalten.

Der Input an Aminoplastharzlösung in den ersten Dünnschichtverdampfer DSV1 ist in Tabelle 2 mit m'_1 bezeichnet, der Output an Aminoplastharzsenschmelze aus dem zweiten Dünnschichtverdampfer DSV2 mit m'_2 . Dieser Output aus dem DSV2 entspricht dem Input in den nachfolgenden Extruder. Die Drehzahl des DSV1 ist mit n_{DSV1} , die Drehzahl des DSV2 mit n_{DSV2} angegeben.

Entsprechend der in Tabelle 2 mit Spalte a3 bezeichneten Variante wurde bei den Versuchen 13 und 17 das Umetherungsmittel Simulsol BPPE in den Dünnschichtverdampfer DSV2 zudosiert.

Nach der Aufkonzentrierung wurde eine modifizierte im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzsenschmelze erhalten.

20

1.3. Reaktive Umsetzung der modifizierten Aminoplastharzsenschmelze

Die modifizierte, im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzsenschmelze aus 1.2. wurde im nachfolgenden Extrusionschritt reaktiv umgesetzt. Die Versuchsparameter sind in der Tabelle 3 dargestellt.

30 Bei den Beispielen 14 und 18 wurde im Extrusionschritt das Umetherungsmittel Simulsol BPPE zugegeben. Diese Variante ist in der Tabelle 3 mit Spalte a4 bezeichnet.

Bei den Versuchen 4, 9, 13, 14, 17 und 18 wurden die Exolit 35 422 - Kapseln im Extrusionsschritt zugegeben. Diese Variante ist in der Tabelle 3 mit Spalte b3 bezeichnet.

Bei den Versuchen 3 und 8 wurde ebenfalls die verkapselte Verbindung Exolit 422 im Extrusionsschritt zugegeben, wobei sie in 50 Gew.% Harzlösung suspendiert wurde. In der Tabelle ist diese Variante aus der Spalte ab1 ersichtlich. Die 50 Gew.% Harzlösung wurde, gemäß der Beispielnumerierung, aus der entsprechenden Harzlösung aus 1.1 hergestellt. Die Spalte ab1 ist untergliedert in den Gesamtmassenstrom [kg/h] (Suspensionsmittel + Kapseln) und den Gehalt an Kapseln [Gew.-%] in der Suspension.

10 Die Extrusion erfolgte unter Entgasungsvakuum P_{extr} , einer Durchschnittstemperatur der ersten 6 Extruderzylinder von $T_{\theta 1-6}$, einer Massetemperatur von T_{Masse} und einer Schneckenendrehzahl n_{extr} . Der Ausstoss des Extruders ist mit 15 m'_{extr} angegeben.

Der extrudierte Strang des erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystems wurde nach der Extrusion gekühlt und granuliert. Das erhaltene Produkt war ein Granulat mit einem 20 Glaspunkt T_g sowie einer Schmelzviskosität η .

Die Schmelzviskosität η wurde isotherm bei 100 und 130 °C gemessen. Falls eine Messung bei einer Temperatur nicht möglich war ist das durch "—" gekennzeichnet.

In Tabelle 3 ist auch der Kapselgehalt in Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht des Extrudates angeführt.

Die in der Tabelle angegebene Aushärtungszeit in s bezeichnet 30 die Zeitdauer, welche für einen Aushärtungsgrad von 90 bis 95 % bei der jeweiligen Temperatur benötigt wird. Die Angabe erfolgt in „Aushärtungszeit [s] / Aushärtungstemperatur [°C]“.

Aus der Tabelle 3 ist erkennbar, dass bei denjenigen 35 Aminoplastharzsystemen, denen keine verkapselten Verbindungen zugegeben wurden (Vergleichsversuche 5, 10, 11, 15) sowohl die Aushärtungszeit deutlich länger ist als auch die

notwendige Aushärtungstemperatur deutlich höher ist im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Aminoplastharzsystemen, welche verkapselte Verbindungen enthalten.

Bsp. Nr.	Melamin [kg]	Formalin 37% [kg]	CH ₃ OH [kg]	F/M/CH ₃ OH- Verhältnis	p-TsOH [kg]	Umetherungsmittel ¹		Kapseln ² [kg]	T _{Reakt} [°C]	t _{Klar} [min]	t _{Reakt} [min]	Feststoff -gehalt [Gew.-%]
						a1	a2					
						b1	b2					
1	19,0	24,46	57,88	1/2/12	0,12	-	-	3,39	-	95	-	30*
2	19,0	24,46	57,88	1/2/12	0,12	-	-	-	3,39	95	28	2
3	19,0	24,46	57,88	1/2/12	0,12	-	-	-	-	95	28	2
4	19,0	24,46	57,88	1/2/12	0,12	-	-	-	-	95	28	2
5	19,0	24,46	57,88	1/2/12	0,12	-	-	-	-	95	28	2
6	15,55	30,0	55,23	1/3/14	0,07	-	-	4,98	-	85	-	60*
7	15,55	30,0	55,23	1/3/14	0,07	-	-	-	4,98	85	30	2
8	15,55	30,0	55,23	1/3/14	0,07	-	-	-	-	85	30	31,6
9	15,55	30,0	55,23	1/3/14	0,07	-	-	-	-	85	30	28,2
10	15,55	30,0	55,23	1/3/14	0,07	-	-	-	-	85	30	28,2
11	15,55	30,0	55,23	1/3/14	0,07	4,81	-	-	13,8	85	30	39,4
12	15,55	30,0	55,23	1/3/14	0,07	4,81	-	-	-	85	30	28,2
13	15,55	30,0	55,23	1/3/14	0,07	-	-	-	-	85	30	30
14	15,55	30,0	55,23	1/3/14	0,07	-	-	-	-	85	30	29,3
15	15,55	30,0	55,23	1/3/14	0,07	1,49	-	-	-	85	30	28,2
16	15,55	30,0	55,23	1/3/14	0,07	1,49	-	-	9,8	85	30	35,4
17	15,55	30,0	55,23	1/3/14	0,07	-	-	-	-	85	30	28,2
18	15,55	30,0	55,23	1/3/14	0,07	-	-	-	-	85	30	28,2

Tabelle 1

¹ Simulsol BPPE² Exolit 422

* Gesamtreaktionszeit

Aufkonzentrierung der modifizierten Aminoplastharzlösungen

Bsp Nr.	m_1 [kg/h]	T_{DSV1} [°C]	T_{DSV2} [°C]	P_{DSV1} [mbar]	P_{DSV2} [mbar]	Umetherungsmittel ³		n_{DSV1} [U/Min]	n_{DSV2} [U/Min]	m_2 [kg/h]
						[kg/h]	a ₃			
1	30	85	140	150	150	-	-	1400	400	9,9
2	30	85	140	150	150	-	-	1400	400	9,9
3	35	95	140	150	150	-	-	1400	400	10,7
4	35	95	140	150	150	-	-	1400	400	10,7
5	35	95	140	150	150	-	-	1400	400	9,5
6	30	90	140	150	150	-	-	1400	400	9,5
7	30	90	140	150	150	-	-	1400	400	9,9
8	35	105	140	150	150	-	-	1400	400	9,9
9	35	105	140	150	150	-	-	1400	400	9,9
10	35	105	140	150	150	-	-	1400	400	11,0
11	35	100	140	150	150	-	-	1400	400	9,9
12	25	85	140	150	150	-	-	1400	400	11,6
13	35	100	140	150	150	1,74	-	1400	400	9,9
14	35	100	140	150	150	-	-	1400	400	10,3
15	35	100	140	150	150	-	-	1400	400	10,0
16	30	95	140	150	150	-	-	1400	400	10,4
17	35	100	140	150	150	0,53	-	1400	400	9,9
18	35	100	140	150	150	-	-	1400	400	9,9

Tabelle 2

Bsp Nr.	T ₀₁₋₆ [°C]	T _{Mass} [°C]	P _{ext} [mbar]	n _{ext} [rpm]	m' _{ext} [kg/h]	Umetherungsmittel ⁴		Kapseln ⁵		T _g [°C]	η [Pa*s] isotherm bei 100/130 °C	Aushärtungs- zeit [s] bei T [°C]	Kapseln [Gew. %]	
						a ₄ [kg/h]	a ₁ [kg/h]	Gehalt [Gew. %]	b ₃ [kg/h]					
1	130	120	960	330	9,8	-	-	-	-	82	15000 / --	80 / 150	10	
2	140	130	960	330	9,8	-	-	-	-	71	10000 / --	100 / 150	10	
3	200	190	960	330	12,3	-	2,68 ⁶	49,6	-	52	500 / --	300 / 150	10	
4	150	140	960	330	11,8	-	-	-	1,19	60	3000 / --	120 / 150	10	
5	240	220	960	330	10,6	-	-	-	-	86	-- / 5800	300 / 180	-	
6	140	130	960	330	9,4	-	-	-	-	73	11000 / --	90 / 150	16	
7	150	140	960	330	9,4	-	-	-	-	65	8000 / --	100 / 150	16	
8	210	200	960	330	12,5	-	4,06 ⁶	50,0	-	45	300 / --	500 / 150	15	
9	170	155	500	330	11,55	-	-	-	1,75	58	20000 / 1000	110 / 150	15	
10	240	220	960	330	9,8	-	-	-	-	69	-- / 70	530 / 180	-	
11	250	230	300	330	10,7	-	-	-	-	50	-- / 50	540 / 180	-	
12	200	180	300	330	9,6	-	-	-	-	60	1500 / --	280 / 150	35	
13	210	190	960	330	17,2	-	-	-	-	6,1	55	800 / --	360 / 150	35,5
14	210	190	960	330	18,1	2,7	-	-	-	6,1	53	300 / --	420 / 150	34
15	245	225	300	330	10,0	-	-	-	-	55	-- / 100	500 / 180	-	
16	190	170	300	330	9,7	-	-	-	-	64	2500 / --	240 / 150	28	
17	200	180	960	330	13,9	-	-	-	-	3,9	61	1000 / --	310 / 150	28
18	200	180	960	330	14,3	0,7	-	-	-	4,1	58	500 / --	240 / 150	29

Tabelle 3

⁴ Simulsol BPPR⁵ Exolit 422⁶ Suspensionsmittel: 50 Gew.% Harzlösung

2 Herstellung einer Reinharzplatte aus dem modifizierten Aminoplastharzsystem

Aus dem in 1 hergestellten Aminoplastharzsystem der Versuche 5, 4, 5, 9, 10, 11, 13, 15, 17 wurde eine Pressplatte mit den Abmessungen 100 x 100 x 3 mm hergestellt.

Als Werkzeug dafür diente eine Laminatpresse. Das Granulat wurde gemahlen und das Pulver dann in die auf 100°C erwärmte Edelstahlform gefüllt und für ca. 8 min bei dieser Temperatur 10 aufgeschmolzen.

Anschließend wurde das Presswerkzeug auf 180°C erhitzt, für 30 min in die 180°C heiße Presse gelegt und bei 80 bar verpresst. Danach erfolgte für eine Dauer von ca. 15 min die Abkühlung des Probekörpers in der Presse auf 70°C.

15 Die Reinharzplatte wurde mit 70°C aus der Form entnommen. Aus dieser Reinharzplatte wurden Prüfstäbe für mechanische Tests und für Brandtests hergestellt.

Der Brandtest UL-94 ist ein Test zur Bestimmung der 20 Brennbarkeit von Materialien. Die Einteilung erfolgt nach den Brandklassen V-0, V-1, V-2, n.b., wobei V-0 die höchste (beste) Brandklasse ist, d.h. das Brandverhalten erfüllt alle Testkriterien und n.b. nicht bestanden bedeutet. Der UL-94 Test wird nach ASTM 2863, vertikal, durchgeführt.

5 Die Eigenschaften der Reinharzplatte sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

In Bezug auf die Brandtests zeigt Tabelle 4, dass die 30 erfundungsgemäßen Aminoplastharzsysteme ein ausgezeichnetes Brandverhalten aufweisen. Bei den veretherten Harzen der Versuche A, C wurde die beste Brandklasse V-0 erhalten, bei den umgeetherten Harzen F und H konnten die Brandklassen V-1 und V-2 erreicht werden.

Im Vergleich dazu wurde von keinem der kapselfreien Harze der Versuche B, D, E und G der Brandtest bestanden.

Aus der Tabelle 4 ist weiters ersichtlich, dass sich durch 5 die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Kapseln keine Verschlechterung der Zugfestigkeit und Zugdehnung im Vergleich zu den kapselfreien (Bsp. 5, 10, 11, 15) Aminoplastharzsystemen ergibt.

10 Bei den umgeetherten Harzen aus den Versuchen E, F, G und H ist außerdem erkennbar, dass bei den erfindungsgemäßen kapselhältigen Harzsystemen (Versuche F und H) ein deutlich höherer Diol-Umsatz erreicht wird als bei den kapselfreien Harzen (Versuche E und G). Ein höherer Diol-Umsatz resultiert 15 in geringeren Emissionen während der Aushärtung bzw. im Endprodukt.

Auch bei der Volumenkontraktion, die ein Maß für den Schwund beim Aushärten ist, ergeben sich für die erfindungsgemäßen 20 kapselhältigen Aminoplastharzsysteme deutlich kleinere Werte als bei den Vergleichsharzen.

3 Herstellung von Naturfaserverbunden

Das erfindungsgemäße modifizierte Aminoplastharzsystem der Versuche 4, 5, 9, 10, 11, 13, 15, 17 aus 1 wurde mit einer Pulverstreu anlage auf ein Flachsfaservlies mit einem Flächengewicht von 300-350 g/m² aufgestreut, wobei ein Harzauftrag von etwa 30% des Gesamtgewichtes erreicht wurde. 30 Das bepulverte Vlies wurde anschließend in einem IR-Feld bei 190°C für 2 min vorkondensiert, anschließend wurden Formen mit 300 x 200 mm ausgestanzt. 6 Lagen von bepulverten Vliesen wurden dann mit der bepulverten Seite nach oben übereinander 35 gelegt und dieser vorkondensierte Faserverbund in eine auf 180°C erhitzte evakuierbare Oberkolbenpresse gelegt.

Nach einer Vorwärmzeit von 30 sec wurde in der ersten Pressstufe für 20 sec auf 400kN gepresst, wobei gleichzeitig das Vakuum auf 200 mbar Absolutdruck gestellt wurde. Danach wurde für 20 sec unter Vakuum entlüftet. In der zweiten 5 Pressstufe wurde der Faserverbund bis zum Aushärtungsgrad von 95%, gemessen mittels Ultraschall, gepresst. Der ausgehärtete Verbundwerkstoff wurde bei 180°C heiß entnommen.

Die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes sind der Tabelle 5 10 zu entnehmen.

Daraus sind deutliche Vorteile der erfindungsgemäßen Aminoplastharzsysteme gegenüber kapselfreien Harzen (Bsp. 5, 10, 11, 15) in Bezug auf das Brandverhalten, den Diol-Umsatz, 15 die Volumenkontraktion, die Aushärtungszeit und die Schlagzähigkeit ersichtlich.

Eigenschaften der Reinharzplatten - Harzprobekörper ohne Verstärkungsfasern							
Versuch	Harz aus Bsp. Nr.	Kapsel-Gehalt	UL-94 3mm Platte	Zugfestigkeit	Zugdehnung	Umsatz Diol	Masseverlust bei der Verarbeitung
		[Gew. %]	[--]	[MPa]	[%]	[%]	[Gew. %]
A	4	10	V-0	40	1,2	-	3,5
B	5	-	n.b.	35	1,5	-	9
C	9	15	V-0	35	1,4	-	10
D	10	-	n.b.	30	1,6	-	8
E	11	-	n.b.	25	2,5	60	4
F	13	35,5	V-2	35	1,5	85	11
G	15	-	n.b.	30	2,0	60	9
H	17	28	V-1	35	1,3	80	3

Tabelle 4

Eigenschaften der Faserverbunde - Harzprobekörper mit Naturfaserverstärkung									
Versuch	Harz Nr.	Faser-gehalt	Kapsel-Gehalt im Harz	UL-94 3mm Plate	Zugfestigkeit	Zug-dehnung	Umsatz Diol	Masseverlust bei der Verarbeitung	Volumen-kontrakt-ion
	[%]	[Gew. %]	[--]	[MPa]	[%]	[%]	[Gew. %]	[%]	[sec]
A1	4	70	10	V-0	8000	3,5	-	1,9	1,0
B1	5	70	-	n.b.	7800	3,0	-	2,1	1,80
C1	9	70	15	V-0	7900	3,3	-	2,5	2,5
D1	10	70	-	n.b.	7800	3,1	-	2,5	2,5
E1	11	70	-	n.b.	6000	4,5	65	3,0	2,9
F1	13	70	35,5	V-0	6200	5,1	95	3,2	3,5
G1	15	70	-	n.b.	6800	4,0	60	2,6	600
H1	17	70	28	V-0	7000	4,6	93	2,8	2,6

Tabelle 5

Patentansprüche

1. Flammfest ausgerüstetes Aminoplastharzsystem,
insbesondere Melamin-Formaldehydharz-, Melamin-
/Harnstoff-Formaldehydharz- oder Harnstoff-
Formaldehydharzsystem, mit
a) einer modifizierten Aminoplastharzmatrix, wobei
im modifizierten Aminoplastharz die primären
Aminoplastkondensationsprodukte mindestens
teilweise in veretherter Form vorliegen und das
modifizierte Aminoplastharz aus einer im
wesentlichen lösungsmittelfreien Aminoplastharz-
schmelze erhalten wurde und
b) mindestens einer Phosphor und/oder Stickstoff
und/oder Bor in chemisch gebundener Form
enthaltenden und in verkapselter Form, insbesondere
von einem Kapselwandmaterial umschlossenen Form,
in der Aminoplastharzmatrix vorliegenden Verbindung
als flammhemmender Komponente.
2. Aminoplastharzsystem nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, dass das Aminoplastharz mit C₁-C₄-
Alkoholen vererht ist.
3. Aminoplastharzsystem nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte
Aminoplastharz Umetherungsmittel und/oder
Modifizierungsmittel und/oder Füllstoffe,
Verstärkungsfasern, weitere Polymere, Stabilisatoren,
UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe enthält.

- 4.. Aminoplastharzsystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Umetherungsmittel aliphatische C₄-C₁₈-Alkohole oder aromatische Alkohole, Diole, Polyole oder deren Mischungen eingesetzt werden.
- 5
5. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine in verkapselter Form vorliegende Verbindung Ammoniumpolyphosphat, Melaminpolyphosphat, Phosphor-säureester und Phosphonsäureester auf Basis der Umsetzung von Phosphorpentoxid bzw. Phosphortrioxid mit Pentaerythrit bzw. Dipentaerythrit, sowie deren Ammonium- und Melaminsalze enthält.
- 10
- 15 6. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine in verkapselter Form vorliegende Verbindung neben der flammhemmenden zusätzlich eine protonenfreisetzende Wirkung hat.
- 20
7. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es mehrere verschiedene in verkapselter Form vorliegende Verbindungen enthält.
- 25
8. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kapselwandmaterial ein Duroplastharz, insbesondere ein Aminoplastharz, ein Epoxidharz, ein ungesättigtes Polyesterharz oder ein Phenolharz aufweist.
- 30
9. Aminoplastharzsystem nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Kapselwandmaterial ein modifiziertes Aminoplastharz aufweist, welches ähnliche Oberflächeneigenschaften wie das die modifizierte
- 35

Aminoplastharzmatrix bildende modifizierte Aminoplastharz hat.

10. 10. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine in verkapselter Form vorliegende Verbindung in homogen verteilter Form in der Aminoplastharzmatrix vorliegt.
11. 11. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Durchmesser zu Kapselwanddicke der Kapseln zwischen 5 und 1000 liegt.
12. 15. 12. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der durchschnittliche Durchmesser D der Kapseln im Bereich von 1-100 μm , bevorzugt von 10-60 μm , besonders bevorzugt von 20-50 μm liegt.
13. 20. 13. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die geometrische Form der Kapseln sphärisch ist.
14. 25. 30. 14. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge mindestens einer in verkapselter Form vorliegender Verbindung 0,5 bis 50 Gew.%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht des ausgehärteten Aminoplastharzsystems ist.
15. 35. 15. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge mindestens einer in den Kapseln enthaltenen

Verbindung 50 bis 98 Gew.%, bevorzugt 70 bis 90 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht einer in verkapselter Form vorliegenden Verbindung beträgt.

5 16. Aminoplastharzsystem nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine in verkapselter Form vorliegende Verbindung dem modifizierten Aminoplastharz als Pulver und/oder als Suspension zugegeben wird.

10

17. Aminoplastharzsystem nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Suspensionsmittel die im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzsenschmelze und/oder zumindest ein Teil der für die Modifizierung des Aminoplastharzes verwendeten Umetherungs- und/oder Modifizierungsmittel verwendet werden.

15

18. Aminoplastharzsystem nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt der Suspension 30 bis 90 Gew.%, bevorzugt 40 bis 80 Gew.% und die Viskosität 10 bis 5000 mPa*s, bevorzugt 250 bis 1000 mPa*s beträgt.

20

19. Verfahren zur Herstellung eines flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystems,

25

dadurch gekennzeichnet, dass

a) eine modifizierte Aminoplastharzlösung oder
30 Aminoplastharzsuspension aus einem Aminoplastbildner, einer Carbonylverbindung und einem C₁ - C₄-Alkohol bei pH = 2 bis 7, einer Temperatur von 40 bis 160 °C, einem Druck von 0 bis 5 bar und einer Reaktionszeit von 5 bis 300 Minuten hergestellt wird,

35

- b) nach Alkalischstellen des pH-Wertes die modifizierte Aminoplastharzlösung oder Aminoplastharzsuspension durch Abdestillieren der Lösungsmittel bei 50 bis 180 °C, -1 bis 0 bar und einer Verweilzeit von 1 bis 120 Minuten zu einer im wesentlichen lösungsmittelfreien Aminoplastharzschmelze aufkonzentriert wird,
- c) die im wesentlichen lösungsmittelfreie Aminoplastharzschmelze bei einer Temperatur von 130 bis 250 °C, -1 bis 0 bar und einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Minuten in einem Extruder oder Kneter zur Vorkondensation und Konditionierung umgesetzt wird,
- wobei die Zugabe mindestens einer von einem Kapselwandmaterial umschlossen, also in verkapselter Form vorliegenden Verbindung während oder nach Schritt a) und/oder während oder nach Schritt b) und/oder während oder nach Schritt c) erfolgt, worauf
- d) das flammfest ausgerüstete Aminoplastharzsystem konfektioniert und ausgetragen wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass dem modifizierten Aminoplastharz während oder nach Schritt a) und/oder während Schritt b) und/oder während Schritt c) Umetherungs- und/oder Modifizierungsmittel zugegeben werden.
25. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe mindestens einer in verkapselter Form vorliegenden Verbindung in, in den Umetherungs- und/oder Modifizierungsmitteln, suspendierter Form während der reaktiven Umsetzung in einem Extruder erfolgt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktive Umsetzung in zwei in Serie geschalteten Extrudern durchgeführt wird.

5

23. Verwendung eines flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystems zur Herstellung von Hybridharzsystemen, wobei die Hybridharzsysteme durch Mischung und/oder chemische Umsetzung der flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsysteme mit modifizierten und/oder unmodifizierten Melamin-Formaldehydharzen, Epoxidharzen, Polyurethanharzen, ungesättigten Polyesterharzen und/oder Alkydharzen als Schmelzen in einem Kneter, Mischer oder Extruder hergestellt werden.

10

15 24. Verwendung eines flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystems in Form eines Granulates und/oder Pulvers als Pressmassenharz oder als Spritzgussharz.

20

25. Verwendung eines flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystems zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes, wobei ein Trägermaterial mit dem flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystem bepulvert und/oder das Aminoplastharzsystem aufgeschmolzen und das Trägermaterial durch die Harzschmelze gezogen wird, worauf ein Vorkondensationsschritt im Bereich von etwa 110-250 °C für eine Dauer von etwa 1-10 Minuten erfolgt, worauf das erhaltene lagerfähige Prepreg unter Temperaturerhöhung einer Formgebung unterzogen und dabei ausgehärtet wird.

30

26. Verwendung eines flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystems für Rohre, Platten, Profile, Spritzgussteile, Fasern, als Härter oder Vernetzer in Pulverlacksystemen oder für die Herstellung von flammfesten Formteilen.

35

27. Verbundwerkstoff, dadurch hergestellt, dass ein Trägermaterial mit einem flammfest ausgerüsteten Aminoplastharzsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 18 bepulvert und/oder das Aminoplastharzsystem aufgeschmolzen und das Trägermaterial durch die Harzschmelze gezogen wird, worauf ein Vorkondensationsschritt im Bereich von etwa 110-250 °C für eine Dauer von etwa 1-10 Minuten erfolgt, worauf das erhaltene lagerfähige Prepreg unter Temperaturerhöhung einer Formgebung unterzogen und dabei ausgehärtet wird.
- 5
28. Verbundwerkstoff nach Anspruch 27, dadurch hergestellt, dass die Formgebung und Aushärtung durch einen Pressvorgang in einem sauren pH-Bereich von pH 3 - pH 10
- 15
- 6,5 bei 90 bis 250 °C, 10 bis 250 bar Pressdruck und für eine Dauer von 0,5 bis 30 Minuten erfolgt.

Zusammenfassung

5 Die Erfindung betrifft ein flammfest ausgerüstetes Aminoplastharzsystem, insbesondere ein Melamin-Formaldehyd, Melamin-/Harnstoff-Formaldehyd oder Harnstoff-Formaldehydharsystem, mit

- 10 a) einer modifizierten Aminoplastharzmatrix, wobei im modifizierten Aminoplastharz die primären Aminoplastkondensationsprodukte mindestens teilweise in veretherter Form vorliegen und das modifizierte Aminoplastharz aus einer im wesentlichen lösungsmittelfreien Aminoplastharzschnmelze erhalten wurde und
- 15 b) mindestens einer Phosphor und/oder Stickstoff und/oder Bor in chemisch gebundener Form enthaltenden und in verkapselter Form in der Aminoplastharzmatrix vorliegenden Verbindung als flammhemmender Komponente.

20 Damit ist es möglich, ein thermoplastisch verarbeitbares Aminoplastharzsystem zu entwickeln, das ausgezeichnete flammfeste Eigenschaften besitzt und darüber hinaus optimale Aushärtungs-, Verarbeitungs- und Oberflächeneigenschaften
25 aufweist.